



⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

26.01.84 JP 11034/84

⑯ Anmelder:

G-C Dental Industrial Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑯ Erfinder:

Ohi, Nobukazu, Fuchu, Tokio/Tokyo, JP; Ohno, Koji;
Kamohara, Hiroshi, Tokio/Tokyo, JP

⑯ Verfahren zur Verfestigung von Zahnersatzmaterial

Es wird ein Verfahren zur Verfestigung von Zahnersatzmaterial angegeben, bei dem eines oder mehrere anorganische Salze von Metallen bestehend aus Rubidium, Cäsium und Kalium auf die Oberfläche eines Schichtmaterials des Zahnersatzmaterials, das gewonnen ist durch Beschichten und Brennen eines an Metallmaterial aufgeschmolzenen, Leucit und Natrium enthaltenden Dentalporzellans auf der Oberfläche eines Dentallegierungsubstrats, aufgebracht und das erhaltene Schichtmaterial bei Temperaturen von 380°C oder höher, jedoch unterhalb des Schmelzpunktes des betreffenden anorganischen Salzes und der Deformationstemperatur des Schichtmaterials hitzebehandelt wird. Auf diese Weise wird das Schichtmaterial leicht und ausgiebig verfestigt unter Beibehaltung von dessen Transluzenz und Farbe, ohne eine spezielle Vorrichtung verwenden zu müssen.

1 Patentansprüche

1. Verfahren zur Verfestigung von Zahnersatzmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - eines oder mehrere anorganische Salze von Metallen bestehend aus Rubidium, Cäsium und Kalium auf die Oberfläche eines Schichtmaterials des Zahnersatzmaterials, das gewonnen ist durch Beschichten und Brennen eines an Metallmaterial aufgeschmolzenen, Leucit und Natrium enthaltenden Dentalporzellans auf der Oberfläche eines Dentallegierungssubstrats, aufbringt und
 - das erhaltene Schichtmaterial bei Temperaturen von 380 °C oder höher, jedoch unterhalb des Schmelzpunktes des betreffenden anorganischen Salzes und der Deformationstemperatur des Schichtmaterials hitzebehandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Dentallegierungssubstrat mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ bis $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ und ein auf der Oberfläche dieses Dentallegierungssubstrats durch Beschichten und Brennen aufgebrachtes Schichtmaterial mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ bis $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ einsetzt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hitzebehandlung des Zahnersatzmaterials 5 Minuten bis 60 Minuten lang durchführt.
4. Verfestigtes Zahnersatzmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es herstellbar ist, indem man
 - eines oder mehrere anorganische Salze von Metallen bestehend aus Rubidium, Cäsium und Kalium auf die Oberfläche eines Schichtmaterials des Zahnersatzmaterials, das gewonnen ist durch Beschichten und Brennen eines an Metallmaterial aufgeschmolzenen, Leucit und Natrium enthaltenden Dentalporzellans auf der Oberfläche eines Dentallegierungssubstrats, aufbringt und
 - das erhaltene Schichtmaterial bei Temperaturen von 380 °C oder höher, jedoch unterhalb des Schmelzpunktes des betreffenden anorganischen Salzes und der Deformationstemperatur des Schichtmaterials hitzebehandelt.

European Patent Attorneys

3435182

- 2 -

Dr. Müller-Boré und Partner · POB 26 02 47 · D-8000 München 26

Deutsche Patentanwälte

Dr. W. Müller-Boré *

Dr. Paul Deufel

Dipl.-Chem., Dipl.-Wirtsch.-Ing.

Dr. Alfred Schön

Dipl.-Chem.

Werner Hertel

Dipl.-Phys.

Dietrich Lewald

Dipl.-Ing.

Dr.-Ing. Dieter Otto

Dipl.-Ing.

Brit. Chartered Patent Agent

B. David P. Wetters

M. A. (Oxon) Ch. Chem. M. R. S. C.

D/Rd/tl - G 3376

G-C DENTAL INDUSTRIAL, CORP.
76-1, Hasunuma-cho,
Itabashi-ku, Tokio, Japan

Verfahren zur Verfestigung von Zahnersatzmaterial

1 Beschreibung

Die Erfindung betrifft das in den Patentansprüchen angegebene Verfahren.

- 5 In der Zahnheilkunde werden verschiedene Zahnersatzmaterialien zur Instandsetzung von Löchern und Lücken nach der medizinischen Behandlung eines Schadens in einem natürlichen Zahn und dergleichen verwendet. So ist zum Beispiel ein
10 Zahnersatzmaterial, das dadurch gewonnen ist, daß ein Zahnegierungssubstrat als Abdeckformkörper, der nach einer Formgießmethode hergestellt ist, mit einem Dentalporzellan beschichtet und gebrannt wird, das bei 800 °C bis 1000 °C an Metallmaterial aufgeschmolzen wird (das Zahnersatzmaterial kann im folgenden als "an eine Metallkrone aufgeschmolzenes Dentalporzellan" bezeichnet werden), ist nicht nur chemisch stabil, sondern besitzt auch eine Transluzenz und einen Farbton, die mit einem natürlichen Zahn gut übereinstimmen, so daß dieses Material bisher weit verbreitete
15 Anwendung gefunden hat.
20

Wird jedoch ein derartiges Zahnersatzmaterial im Mund des Patienten eingesetzt und fixiert und externen Kräften, zum Beispiel durch Kauen und dergleichen, ausgesetzt, so bricht oftmais dessen Beschichtung. Zur Lösung dieses Problems wurden verschiedene Versuche zur Verminderung der auf das Schichtmaterial ausgeübten externen Kräfte unternommen in bezug auf spezielle Formgebung. Um aber ein natürliches Gefühl zu verleihen, wenn Zahnersatzmaterial in den Mund eingesetzt wird oder um dem ästhetischen Gefühl einer davon betroffenen Person Rechnung zu tragen, erweist es sich als wünschenswert, die Festigkeit des Sichtmaterials des Zahnersatzmaterials aufbauenden Materials selbst zu verbessern, um dadurch die durch die externen Kräfte verursachte Bruchgefahr zu verhindern, ohne die natürliche Form des Zahnersatzmaterials zu beeinträchtigen. Im Hinblick darauf wurden verschiedene Versuche bezüglich der Zusammensetzung des auf das Metallmaterial aufgeschmolzenen und als

- 1 Rohmaterial für das angegebene Schichtmaterial verwendeten Dentalporzellans unternommen, die jedoch noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen führten. Wenn zum Beispiel ein Kristall eines hochreinen Aluminiumoxids in einem auf
 - 5 Metallmaterial aufgeschmolzenen Dentalporzellan enthalten ist, wird zwar die Festigkeit verbessert, gleichzeitig jedoch eine starke Trübung hervorgerufen, wodurch der einem natürlichen Zahn entsprechende Farbton verloren geht. Auf dem Gebiet der Zahnersatzbehandlung besteht daher nach wie
 - 10 vor ein Bedürfnis nach einem Verfahren zur weitreichenden Verfestigung des Schichtmaterials des Zahnersatzmaterials unter Beibehaltung der Transluzenz und des Farbtones wie in einem natürlichen Zahn, ohne daß man zu einer unnatürlichen Formgebung Zuflucht nehmen muß.
- 15 Um dem aufgezeigten Bedürfnis abzuhelpfen, wurden ausführliche Untersuchungen durchgeführt, die schließlich zu der Erkenntnis führten, daß dann, wenn nach der Bildung des Schichtmaterials dieses mit einem speziellen anorganischen
- 20 Metallsalz versehen und danach bei einer speziellen Temperatur erhitzt wird, das Schichtmaterial durch das anorganische Salz im nicht-aufgeschmolzenen Zustand durchgreifend verfestigt werden kann.
- 25 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfestigung von Zahnersatzmaterial zu schaffen, mit dessen Hilfe nach der Bildung eines Schichtmaterials für ein Zahnersatzmaterial das Schichtmaterial leicht und sicher ohne Anwendung einer speziellen Vorrichtung verfestigt werden kann.
- 30

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt mit Hilfe des in den Patentansprüchen angegebenen Verfahrens.

- 35 Die beigelegte Figur veranschaulicht die Erfindung und zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm des mit Metallmaterial verschmolzenen Dentalporzellans, das zur Herstellung des Schichtmaterials des Zahnersatzmaterials dient und in den

1 Beispielen zum Einsatz gelangte.

Beim erfindungsgemäß zu verfestigenden Zahnersatzmaterial handelt es sich um ein Zahnersatz- bzw. -reparaturmaterial, 6 das aus einem an eine Metallkrone geschmolzenen Dentalporzellan besteht und durch Beschichten und Brennen eines Dentalporzellans, das an Metallmaterial an der Oberfläche eines Dentallegierungssubstrats bei 800 °C bis 1000 °C geschmolzen ist, gewonnen wurde. Erfindungsgemäß kann die 10 Verfestigung unabhängig von der Form des Zahnersatzmaterials, das zum Beispiel als einzelne Krone, als Brücke und dergleichen vorliegen kann, bewirkt werden. Das eingesetzte Dentallegierungssubstrat hat demzufolge einen oberhalb der angegebenen Brenntemperatur liegenden Schmelzpunkt und 15 besitzt in der Regel einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ bis $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. Um sicherzustellen, daß nicht nur das Schichtmaterial, welches durch Brennen des an Metallmaterial an der Oberfläche des Dentallegierungssubstrats aufgeschmolzenen Dentalporzellans hergestellt 20 ist, einen gewünschten Farbton hat, sondern daß auch das Dentallegierungssubstrat einen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt, der praktisch gleich dem angegebenen, im Bereich von $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ bis $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ liegenden Wärmeausdehnungskoeffizienten ist, um dadurch zu verhindern, daß 25 das Schichtmaterial bricht aufgrund eines Unterschiedes im Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem Dentallegierungssubstrat und dem Schichtmaterial während des Erhitzens oder Abkühlens, wird das an Metallmaterial aufgeschmolzene Dentalporzellan in solcher Weise hergestellt, daß es eine 30 spezielle Zusammensetzung aufweist und Leucit enthält, wie im folgenden erläutert wird.

Das an Metallmaterial aufgeschmolzene Dentalporzellan enthält als Hauptrohmaterial Kalifeldspat oder ein Gemisch aus 35 Kalifeldspat und Quarz und zu seiner Herstellung wird diesem Rohmaterial ein Zusatzstoff wie K_2O , Na_2O , B_2O_3 , Li_2O , BaO , usw. zugesetzt und das ganze sodann aufgeschmolzen zur Bildung eines niedrig-schmelzenden Silicatglases,

1 worauf erneut zwei- oder dreimal bei niedrigeren Temperaturen hitzebehandelt wird, um Leucit zu bilden. Leucit besitzt die Formel $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ und hat einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizient und wenn daher der Gehalt an Leucit eingestellt wird, kann der Wärmeausdehnungskoeffizient des an Metallmaterial geschmolzenen Dentalporzellans an denjenigen des Dentallegierungssubstrats angepaßt werden. Da ferner der Leucit praktisch den gleichen Refraktionsindex wie ein Glas besitzt, wird die Transluzenz oder Lichtdurchlässigkeit in keiner Weise gehindert, obwohl der Leucit in dem Glas gebildet wird. Der Leucit kann durch Aufschmelzen von Kalifeldspat erhalten werden. Wird das an Metall angeschmolzene Dentalporzellan nur aus dem Hauptrohmaterial hergestellt, so hat das erhaltene Porzellan einen höheren Schmelzpunkt von etwa 1300 °C. Es wird daher ein Zusatzstoff wie K_2O , Na_2O , B_2O_3 , Li_2O , BaO , und dergleichen dem Hauptrohmaterial zugefügt, das Gemisch wird bei einer hohen Temperatur (1200 °C bis 1300 °C) gesintert zur Erzielung eines nicht-kristallinen Pulvers und das nicht-kristalline Pulver wird sodann zwei- oder dreimal bei einer niedrigeren Temperatur (700 °C bis 1000 °C) hitzebehandelt, um dadurch das Leucit auszufällen. Der Schmelzpunkt des am Metallmaterial aufgeschmolzenen Dentalporzellans wird auf diese Weise so weit erniedrigt, daß es bei der oben angegebenen Brenntemperatur (800 °C bis 1000 °C) gebrannt werden kann. Durch die Hitzebehandlung nach der Zugabe des Zusatzstoffes in der angegebenen Weise kann der Wärmeausdehnungskoeffizient des Schichtmaterials, das aus dem an Metallmaterial angeschmolzenen Dentalporzellans erhalten wurde, eingestellt werden. Insbesondere Na_2O ist ein wichtiger Zusatzstoff zur Erzielung eines Wärmeausdehnungskoeffizienten, der für das Dentallegierungssubstrat geeignet ist. In der Regel liegt Na_2O als Verunreinigung in Kalifeldspat vor und demzufolge enthält das an Metallmaterial angeschmolzene Dentalporzellan im allgemeinen Na_2O , selbst wenn Na_2O nicht speziell als Zusatzstoff zugegeben wurde.

1 Das Zahnersatzmaterial, das ein Schichtmaterial enthält, welches durch Beschichten und Brennen eines Leucit und Natrium enthaltenden, an Metallmaterial an der Oberfläche eines Dentallegierungssubstrats aufgeschmolzenen Porzel-
5 lans gewonnen wurde, wird erfindungsgemäß wie folgt verfestigt. Eines oder mehrere anorganische Salze von Metallen bestehend aus Rubidium, Cäsium und Kalium (wobei das an-organische Salz im folgenden als "anorganisches Verfestigungs-Metallsalz" bezeichnet wird), wird auf die Oberfläche
10 des Schichtmaterials des Zahnersatzmaterials aufgebracht, worauf das Schichtmaterial bei Temperaturen von 380 °C oder höher, jedoch unterhalb dem Schmelzpunkt des anorganischen Salzes und der Deformationstemperatur des Schichtmaterials (wobei es sich um eine Temperatur handelt, bei der die Vis-
15 kosität $10^{14,5}$ Poise beträgt), hitzebehandelt wird. Durch diese Hitzebehandlung erfolgt ein Ionenaustausch zwischen dem Natriumion in dem Schichtmaterial des Zahnersatzmate-rials (welches im folgenden einfach "Schichtmaterial" genannt wird) und dem Rubidiumion, Cäsiumion oder Kaliumion
20 in dem anorganischen Verfestigungs-Metallsalz, das auf das Schichtmaterial aufgebracht wurde. Die Größe des Natrium-ions beträgt 1,9 Ångström (Å), wohingegen die Größe des Kalium-, Rubidium- bzw. Cäsiumions 2,66 Å, 2,96 Å bzw.
25 3,38 Å ausmacht, das heißt, daß die letztgenannten Ionen größer sind als das Natriumion. Auf der Oberfläche des Schichtmaterials wird daher aufgrund des Ionenaustausches eine Spannung erzeugt und die auf diese Weise erzeugte Spannung bleibt als eine Kompressions- oder Druckspannung erhalten, selbst nach dem Abkühlen des Schichtmaterials,
30 wodurch die Verfestigung des Schichtmaterials, das heißt, die Verfestigung des Zahnersatzmaterials, bewirkt wird. Obwohl auch ein Lithiumion dem Ionenaustausch mit dem
35 Natriumion unterliegt, kann es, da es eine Größe von 1,2 Å besitzt und somit kleiner ist als das Natriumion, keine Druckspannung hervorrufen. Das Lithiumion ist daher erfin-dungsgemäß nicht verwendbar.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung wird die

1 Hitzebehandlung zur Ablagerung eines anorganischen Verfesti-
gungs-Metallsalzes, welches ein einen derartigen Verfesti-

15 gungseffekt bewirkendes Ion enthält, auf der Oberfläche
eines Schichtmaterials bei einer Temperatur von 380 °C
20 oder höher durchgeführt, wobei ein Ionenaustausch weit-
gehend bewirkt werden kann durch die Hitzebehandlung bei
einer Temperatur, die niedriger ist als der Schmelzpunkt
25 des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes, das heißt,
im nicht-aufgeschmolzenen Zustand desselben. Zur Durchfüh-
rung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine organische
30 Verbindung als Verbindung, die ein einen derartigen Ver-
festigungseffekt bewirkendes Ion enthält, nicht verwendbar,
da sich eine derartige Verbindung offensichtlich bei Tem-
peraturen von 380 °C oder höher zersetzen würde.

35 Bei dem zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
verwendbaren anorganischen Verfestigungs-Metallsalz handelt
es sich daher um ein anorganisches Salz von Rubidium,
Cäsium oder Kalium, welches einen Schmelzpunkt von 380 °C
40 oder höher hat. Typisch geeignete derartige Salze sind zum
Beispiel Rubidiumcarbonat (F. = 837 °C), Rubidiumchlorid
(F. = 717 °C), Cäsiumchlorid (F. = 645 °C), Kaliumcarbonat
(F. = 891 °C), und Kaliumchlorid (F. = 776 °C). Verwendbar
45 sind ferner auch Rubidiumsulfat (F. = 1060 °C), Cäsiumsul-
fat (F. = 1010 °C), Kaliumsulfat (F. = 1069 °C), Kalium-
tert.-phosphat (F. 1340 °C) und Kaliumpyrophosphat (F. =
50 1100 °C). Die erfindungsgemäß verwendbaren anorganischen
Verfestigungs-Metallsalze sind jedoch nicht auf die an-
gegebenen Beispiele für anorganische Salze beschränkt. Fer-
55 ner kann ein derartiges anorganisches Verfestigungs-Metall-
salz entweder für sich allein oder als Gemisch aus zwei
oder mehreren derartigen Salzen zum Einsatz gelangen.

60 Zur Aufbringung des anorganischen Verfestigungs-Metallsal-
zes auf das Schichtmaterial des Zahnersatzmaterials wird
das anorganische Verfestigungs-Metallsalz in einer Beschich-
tungslösung wie Wasser oder einem Öl gelöst oder disper-
giert, worauf gewünschtenfalls eine kleine Menge eines

- 1 organischen Bindemittels als Hilfsmittel zur Förderung der Ablagerung zugegeben wird unter Bildung einer Lösung oder Aufschlammung (so werden zum Beispiel 90 g Kalium-tert.-phosphat in 100 ml Wasser gelöst und 1 g Gummi arabicum
- 5 wird außerdem zugesetzt), und die erhaltene Lösung oder Aufschlammung wird auf das Schichtmaterial in einer Trockenschichtstärke von 2 bis 5 mm aufgesprüht oder anderweitig aufgebracht, worauf das erhaltene Schichtmaterial vorerhitzt wird, um es in solcher Weise zu trocknen, daß die auf-
- 10 gebrachte Flüssigkeit kein rasches Sieden oder dergleichen während der die Verfestigung bewirkenden Hitzebehandlung verursacht.

Das durch Ablagerung des anorganischen Verfestigungs-Metall-salzes auf dem Schichtmaterial gewonnene Zahnersatzmaterial wird bei Temperaturen von 380 °C oder darüber hitzebehan-delt. Bezuglich der Hitzebehandlungstemperatur ist festzu-stellen, daß ein größerer Effekt bei Erhöhung der Tempe-ra-tur erzielt wird, wenn die Temperatur niedriger ist als

- 20 der Schmelzpunkt des anorganischen Verfestigungs-Metall-salzes. Andererseits wird dann, wenn die Temperatur höher ist als die Deformations- oder Formänderungstemperatur des Schichtmaterials, das durch Brennen des an Metallmaterial geschmolzenen Dentalporzellans gebildet ist, eine Kompre-sions- oder Druckspannung auf der Oberfläche des Schicht-materials nicht erzeugt, obwohl der Ionenaustausch durch die Hitzebehandlung stattfindet, oder trotz der Ausbildung einer gewissen, wenn auch abgeschwächten Druckspannung ist diese so gering, daß die angestrebte Verfestigung nicht in
- 30 ausreichendem Maße erzielt werden kann. Die angewandte Hitzebehandlungstemperatur beträgt daher 380 °C oder mehr, ist jedoch niedriger als der Schmelzpunkt des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes und die Deformationstemperatur des Schichtmaterials. Die Hitzebehandlungszeit ist in der
- 35 Regel ausreichend innerhalb des Bereiches von 5 Minuten bis 60 Minuten, jedoch erweist sich auch eine längere Zeitspan-ne als 60 Minuten als akzeptabel. Als Apparatur für die Hitzebehandlung ist keine spezielle Vorrichtung erforderlich

1 und ein elektrischer Ofen, wie er von Zahntechnikern üblicherweise verwendet wird, ist verwendbar.

Das wie angegeben behandelte Schichtmaterial wird durch
5 Abkühlen fertiggestellt und gewünschtenfalls mit Wasser oder anderweitig gewaschen. Auf diese Weise wird erfindungsgemäß ein verfestigtes Schichtmaterial gewonnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine weitgehende
10 Verfestigung eines Schichtmaterials durch Aufbringen auf dasselbe eines anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes, das Rubidium, Cäsium oder Kalium enthält, und einen Schmelzpunkt von 380 °C oder höher besitzt, und durch anschließende Hitzebehandlung des Schichtmaterials bei Temperaturen
15 von 380 °C oder höher, jedoch zumindest niedriger als dem Schmelzpunkt des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes, um auf diese Weise einen Ionenaustausch des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes mit Natriumionen des Schichtmaterials im nicht-aufgeschmolzenen Zustand des anorganischen Metallsalzes zu bewirken. Als vorteilhaft erweist sich ferner, daß das auf diese Weise erhaltene verfestigte Schichtmaterial daran gehindert wird, daß das aufgebrachte anorganische Verfestigungs-Metallsalz vom Schichtmaterial beim Aufschmelzen und Verflüssigen abfällt oder fortbewegt wird,
25 und selbst eine geringe Menge an angewandtem anorganischem Verfestigungs-Metallsalz trägt in wirksamer Weise zum Ionenaustausch bei, wodurch die Verwendung eines anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes mit guter Effizienz ermöglicht wird. Ein weiterer Vorteil liegt darin begründet, daß
30 das erfindungsgemäße Verfahren durch einfache Hitzebehandlung nach der Ablagerung durch Besprühen oder Beschichten durchführbar ist, ohne daß es notwendig ist, eine spezielle Vorrichtung zu verwenden.

35 Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutern die Erfindung im Zusammenhang mit der beigefügten Zeichnung.

Damit das in den Beispielen und Vergleichsbeispielen

- 1 eingesetzte Schichtmaterial für Kompressions- und Biege-
 tests brauchbar ist, wurde ein Prüfling mit einer Ausgestal-
 tung, die sich für diese Testmethoden eignet, hergestellt
 durch Brennen eines am Metallmaterial angeschmolzenen Den-
 5 talporzellans ohne Verwendung eines Dentallegierungssub-
 strats (dieser Prüfling wird der Einfachheit halber im fol-
 genden als "Schichtmaterial" bezeichnet).

Das verwendete, am Metallmaterial angeschmolzene Dental-
 10 porzellan enthielt Leucit (Gehalt: 30 Gew.-%), wie das der
 beigefügten Figur zu entnehmende Verhältnis Intensität/
 Beugungswinkel zeigt, hatte einen Wärmeausdehnungskoeffizien-
 ten von $13 \times 10^{-6} /{^\circ}\text{C}$ und eine Deformationstemperatur von
 580 °C, und wies die folgende chemische Zusammensetzung auf:

15

<chem>SiO2</chem>	62	Gewichtsprozent (Gew.-%)
<chem>Al2O3</chem>	17	" "
<chem>K2O</chem>	10	" "
<chem>Na2O</chem>	6	" "
20 <chem>B2O4</chem>	4	" "
andere Komponenten	1	" "

Das an Metallmaterial aufgeschmolzene Dentalporzellan wurde
 mit Wasser gemischt unter Bildung einer Aufschlämung. Die
 25 Aufschlämung wurde sodann in eine Formschablone zur Form-
 gebung eingefüllt und bei etwa 920 °C gebrannt, worauf durch
 entsprechende Korrektur eine vorbestimmte Ausgestaltung
 geschaffen wurde. Das erhaltene Material wurde ferner bei
 940 °C gebrannt, um ein Schichtmaterial mit einer Trans-
 30 luzenz und einem Farbton wie in einem natürlichen Zahn zu
 erhalten. Das dabei gebildete Material wurde in den Beispie-
 len und Vergleichsbeispielen eingesetzt. Auf dieses Schicht-
 material wurde ein Aufschlammungsgemisch aus einem anorgani-
 schen Verfestigungs-Metallsalz und einem pflanzlichen Öl
 35 aufgebracht, anschließend wurde vorerhitzt, um das pflanz-
 liche Öl zu verflüchtigen und dadurch wurde ein Schicht-
 material erzielt, in dem das anorganische Verfestigungs-
 Metallsalz in einer Dicke von etwa 5 mm abgelagert war.

- 1 Danach wurde eine Hitzebehandlung unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt und das überschüssige anorganische Verfestigungs-Metallsalz wurde durch Waschen mit Wasser entfernt. Auf diese Weise wurde ein verfestigtes Schichtmaterial gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten.

Das wie angegeben gewonnene verfestigte Schichtmaterial wurde einem Kompressionstest und einem Biegetest unterworfen zur Feststellung der diametralen Zugfestigkeit und
10 Biegefestigkeit.

Beispiele 1 bis 8

Auf das wie angegeben hergestellte säulenförmige Schichtmaterial, dessen Durchmesser 8 mm und dessen Dicke 4 mm
15 betrug, wurde jeweils ein (aus Tabelle I ersichtliches) anorganisches Verfestigungs-Metallsalz entweder für sich allein oder im Gemisch mit einem anderen (vergleiche Beispiel 6) aufgebracht und die Hitzebehandlung wurde unter
20 den in Tabelle I angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Das säulenförmige verfestigte Schichtmaterial wurde in eine Kompressionstestvorrichtung eingesetzt und in einer Rate von 1 mm/min zur Durchmesserrichtung komprimiert, bis es
25 gebrochen war. Die beim Bruch angewandte Belastung wurde gemessen und die diametrale Zugfestigkeit wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Diametral-Zugfestigkeit} = 2P / (\pi \cdot d \cdot l)$$

30 worin bedeuten:

P = die beim Bruch angewandte Belastung;

d = der Durchmesser des Schichtmaterials;

l = die Dicke des Schichtmaterials; und

35 π = die Kreiszahl bzw. Kreiskonstante.

Das angegebene Verfahren zur Messung der diametralen Zugfestigkeit ist eine weitverbreitete Methode zur Messung

- 1 der Festigkeit von spröden Materialien, zum Beispiel Glas, Keramikmaterialien, Beton und dergleichen, die eine hohe Festigkeit gegen die Kompressionskraft, jedoch nur eine geringe Festigkeit gegen die Zugkraft aufweisen. Die dabei
5 erhaltenen Ergebnisse sind in der unten angegebenen Tabelle I ebenfalls aufgeführt. Im verfestigten Schichtmaterial, das in jedem der Beispiele erhalten wurde, wurden die Transluzenz und der Farbton des Schichtmaterials (wie sie vor der Verfestigungsbehandlung vorlagen), welche denjenigen
10 eines natürlichen Zahnes entsprachen, selbst nach der Verfestigungsbehandlung völlig beibehalten.

Vergleichsbeispiel 1

- 15 Die diametrale Zugfestigkeit des gleichen Schichtmaterials wie im Beispiel 1, das jedoch keinerlei Behandlung unterworfen wurde, wurde gemessen und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

20 Vergleichsbeispiele 2 und 3

- Schichtmaterialien wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Hitzebehandlung 5 Minuten lang bei 600 °C (Vergleichsbeispiel 2) bzw.
25 bei 300 °C (Vergleichsbeispiel 3) durchgeführt wurde. Die diametrale Zugfestigkeit der Prüflinge wurde gemessen und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Vergleichsbeispiele 4 und 5

- 30 Schichtmaterialien wurden in gleicher Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß das erfindungsgemäß eingesetzte anorganische Verfestigungs-Metallsalz durch Lithiumcarbonat (Vergleichsbeispiel 4) bzw. durch
35 Lithium-tert.-phosphat (Vergleichsbeispiel 5) ersetzt wurde. Die diametrale Zugfestigkeit der Prüflinge wurde gemessen und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

1

Tabelle I

		Anorganisches Verfestigungs- Metallsalz	Hitzebehandlungs- Temperatur (°C)	Zeit (min)	diametrale Zugfestigkeit (kg/cm²)
5	Bsp. 1	Rubidiumsulfat	500	5	840
	Bsp. 2	Rubidiumcarbonat	500	5	930
	Bsp. 3	Cäsiumsulfat	500	5	800
	Bsp. 4	Kaliumsulfat	500	5	750
10	Bsp. 5	Kaliumcarbonat	500	5	750
	Bsp. 6	Rubidiumsulfat (50 Gew.-%) + Cäsiumsulfat (50 Gew.-%)	500	5	790
	Bsp. 7	Kalium-tert.- phosphat	400	5	810
15	Bsp. 8	Kalium-tert.- phosphat	500	5	900
	Vergl. Bsp. 1	---	---	-	530
	Vergl. Bsp. 2	Kalium-tert.- phosphat	600	5	650
20	Vergl. Bsp. 3	Kalium-tert.- phosphat	300	5	600
	Vergl. Bsp. 4	Lithiumcarbonat	500	5	490
	Vergl. Bsp. 5	Lithium-tert.- phosphat	500	5	540

Wie Tabelle I bei einem Vergleich zwischen Beispielen 1 bis 8 und Vergleichsbeispiel 1 zeigt, ist die Festigkeit der erfundungsgemäß behandelten Schichtmaterialien stark erhöht im Vergleich zu einem Schichtmaterial, das keinerlei Verfestigungsbehandlung unterworfen wurde. Ein derartiger vorteilhafter Effekt kann nicht nur durch Einsatz eines einzigen anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes, sondern auch durch die kombinierte Verwendung zweier oder mehrerer derartiger Salze (vergleiche Beispiel 6) erzielt werden. Ferner ist ersichtlich, daß dann, wenn ein anorganisches Lithiumsalz aufgebracht und die Hitzebehandlung wie in den Vergleichsbeispielen 4 und 5 durchgeführt wurde, die

- 1 Festigkeit der Schichtmaterialien überhaupt nicht verbessert wurde, wie ein Vergleich mit dem Schichtmaterial, das wie im Vergleichsbeispiel 1 keinerlei Behandlung unterworfen worden war, zeigt. Daraus ergibt sich, daß zur Verbesserung der Festigkeit des Schichtmaterials der Einsatz eines anorganischen Salzes von Rubidium, Cäsium oder Kalium erfindungswesentlich ist.
- 5

Ein Vergleich der Beispiele 7 und 8 und des Vergleichsbeispiels 1 sowie der Vergleichsbeispiele 2 und 3 zeigt ferner, daß dann, wenn die Hitzebehandlungs temperatur höher als 580 °C, bei der es sich um die Deformationstemperatur des Schichtmaterials (das heißt, des an Metallmaterial aufgeschmolzenen Dentalporzellans) handelt, oder niedriger als 380 °C ist, der Grad der Verbesserung gering und unzureichend zur Erzielung der angestrebten Verfestigung ist, obwohl im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1, in dem keinerlei Behandlung erfolgte, die Festigkeit aller Schichtmaterialien verbessert war. Um daher die Festigkeit des Schichtmaterials hochgradig zu verbessern, muß die Hitzebehandlungs temperatur 380 °C oder mehr betragen, jedoch niedriger sein als die Deformationstemperatur des Schichtmaterials.

Beispiele 9 bis 11

- 25 Ein rechtwinkliges, in Form von parallelen Röhren ausgestaltetes Schichtmaterial mit einer Länge von 25 mm, einer Breite von 7 mm und einer Dicke von 3 mm, wurde in der oben angegebenen Weise hergestellt. Auf dieses Schichtmaterial wurde Kalium-tert.-phosphat als anorganisches Verfestigungs-Metallsalz aufgebracht und das erhaltene Schichtmaterial wurde bei 500 °C während 5 Minuten, 10 Minuten bzw. 20 Minuten hitzebehandelt.
- 30
- 35 Das erhaltene verfestigte rechtwinklige, in Form von parallelen Röhren ausgestaltete Schichtmaterial wurde einem Biegetest unterworfen mit Hilfe einer Dreipunkt-Biegebeanspruchung bei einer Spannweite von 20 mm. Der Biegetest

1 wurde durchgeführt durch Erhöhung der Belastung bis zum Bruch des Schichtmaterials. Die beim Bruch angewandte Belastung wurde gemessen und die Biegefestigkeit wurde nach folgender Gleichung berechnet:

5

$$\text{Biegefestigkeit} = \frac{3P \cdot L}{(2b \cdot d^2)}$$

worin bedeuten:

P = die beim Bruch angewandte Belastung;

10 L = die Spannweite;

b = die Breite; und

d = die Dicke.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.

15

Vergleichsbeispiel 6

Das gleiche Schichtmaterial, das in Beispiel 9 verwendet wurde, das jedoch keinerlei Behandlung unterworfen worden 20 war, wurde in gleicher Weise wie im Beispiel 9 einem Biegetest unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II ebenfalls aufgeführt.

Tabelle II

25

	Hitzebehandlungszeit (min)	Biegefestigkeit (kg/cm ²)
Bsp. 9	5	1600
Bsp. 10	10	1720
30 Bsp. 11	20	1600
Vergl.Bsp. 6	-	1130

Wie Tabelle II zeigt, variiert der Verfestigungseffekt des Schichtmaterials geringfügig in Abhängigkeit von der Hitzebehandlungszeit. Eine 10-minütige Hitzebehandlung führt zwar zu einer maximalen Biegefestigkeit, doch zeigen alle Beispiele einen starken Anstieg der Biegefestigkeit bei 470 kg/cm² oder mehr im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 6,

- 1 bei dem keinerlei Behandlung erfolgte. Es erweist sich daher als nicht erforderlich, die Hitzebehandlungszeit genau zu steuern und in der Praxis kann eine geeignete Hitzebehandlungszeit innerhalb eines breiten Bereiches angewandt
- 5 werden bei Berücksichtigung der entsprechenden Gestalt, Größe oder dergleichen des Zahnersatzmaterials.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird somit in vorteilhafter und ausreichender Weise eine Verfestigung eines

- 10 Schichtmaterials von Zahnersatzmaterial erzielt unter Beibehaltung von dessen Transluzenz und Farbton, indem ein anorganisches Verfestigungs-Metallsalz mit einem Schmelzpunkt von 380 °C oder höher auf dem Schichtmaterial abgelagert und im Schichtmaterial im nicht-aufgeschmolzenen
- 15 Zustand einem Ionenaustausch unterworfen wird, ohne Anwendung einer Spezialvorrichtung. Die Erfindung trägt somit hochgradig zur erfolgreichen Zahnbehandlung bei, wobei dem Fachmann aufgrund der detaillierten Erläuterungen spezieller Ausführungsformen zahlreiche Modifikationen
- 20 im Rahmen der Erfindung geläufig sind.

25

30

35

- 18 -
Leerseite

Nummer:

Int. C

Anmeldestag:

Offenlegungstag:

34 35 182

A 61 C 13/00

25. September 1984

1. August 1985

19 -

